Ueber eine

einfache Darstellungsweise und die Constitution des Valerolactons

und über

das chemische Verhalten der δ-Oxycapronsäure.

Inaugural-Dissertation

der

Mathematischen und Naturwissenschaftlichen Facultät

der

Kaiser-Wilhelms-Universität Strassburg

zur Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Ludwig Wolff

aus Neustadt a. d. Haardt.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552716_0031

Seinen lieben Eltern

dankbaren Sinnes gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Im Jahre 1879 entdeckten Fittig und Bredt[1]) bei ihren Untersuchungen über die Brenzterebinsäure einen neutralen Körper von der Zusammensetzung $C_6 H_{10} O_2$, welcher neben anderen Produkten bei der Destillation der Terebinsäure entsteht und sich bisher seiner Eigenschaften wegen der Beobachtung entzogen hat.

Sie erkannten in ihm sofort das innere Anhydrid einer Oxyisocapronsäure, machten aber darauf aufmerksam, dass zwischen dieser neuen Verbindung und dem Lactid durchaus keine Analogie bestände, da letzteres durch Austritt zweier Moleküle Wasser aus 2 Molekülen Milchsäure gebildet sei, während die Dampfdichte und der Siedepunkt des neuen Körpers nur die einfache Formel $C_6 H_{10} O_2$ zuliessen.

Auch schon in ihrem chemischen Verhalten spricht sich die verschiedenartige Constitution der beiden erwähnten Verbindungen aus. Das Lactid hat so grosse Neigung, sich in die Milchsäure zu verwandeln, dass es schon aus der Luft Wasser aufnimmt, um Milchsäure zu regeneriren; das Anhydrid der Oxyisocapronsäure dagegen ist mit Wasserdämpfen unverändert flüchtig und lässt sich aus dem Destillat bei Zusatz von kohlensaurem Kalium als Oel abscheiden.

---

[1]) Annal. d. Chem. 200, 58 u. 259.

Für diese Verbindung stellten nun Fittig und Bredt eine neue Gruppe auf, die sie mit dem Namen »Lactone« bezeichneten; sie nannten dann diesen Körper »Lacton der Isocapronsäure.«

In der Annahme, dass es bald gelingen werde, weitere Lactone aufzufinden, täuschten sie sich nicht, denn schon nach kurzer Zeit machte Fittig[1]) weitere Mittheilungen über Verbindungen, welche ihren Eigenschaften nach zu den Lactonen gehören, und zwar über das Lacton der normalen Capronsäure $C_6 H_{10} O_2$ [2]) und das Lacton der normalen Valeriansäure $C_5 H_8 O_2$ [3]).

Zu diesen gesellten sich noch das Butyrolacton von Saytzeff[4]), das Heptolacton von Fittig und Krafft[5]) und andere mehr.

Die gemeinsamen Eigenschaften der Lactone sind folgende:

Sie geben mit Wasser klare, völlig neutral reagirende Lösungen, aus denen sie unverändert bei Zusatz von kohlensaurem Kalium abgeschieden werden; sie sind mit Wasserdämpfen unverändert flüchtig und bilden beim Kochen mit kohlensauren Salzen, rascher beim Kochen mit Barythydrat, Salze der betreffenden Oxysäuren.

Letztere lassen sich aus den Salzen nicht isoliren, da sie bei gewöhnlicher Temperatur allmälig, in der Wärme rasch in Lacton und Wasser zerfallen.

Diese Uebereinstimmung in den Eigenschaften machte es nun sehr wahrscheinlich, dass in der Constitution der Lactone gleiche Bedingungen erfüllt sein werden, und es

[1]) Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 13, 955.

[2]) Fittig und Hjelt, Annal. 208, 67.

[3]) Messerschmidt, Annal. 208, 92.

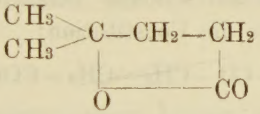
[4]) Annal. 171, 258; vergleiche auch Bredt, Ber. 13, 748 und Saytzeff, Ber. 13, 1061.

[5]) Annal. 208, 86.

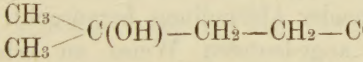
war als nächste Aufgabe zu betrachten, die Constitution derselben zu erforschen.

Den ersten Aufschluss darüber gab Bredt[1]), als es ihm gelang, durch Oxydation der Isocapronsäure mittelst übermangansauren Kaliums das Isocaprolacton darzustellen, das er früher bei der Destillation der Terebinsäure gewonnen hatte.

Sich stützend auf die Versuche von R. Meyer[2]) und W. v. Miller[3]) stellte Bredt für das Lacton als wahrscheinliche Constitution die Formel:

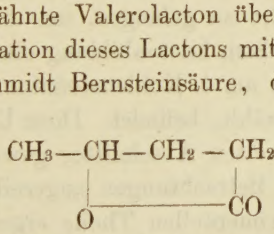


auf und betrachtete es somit als Derivat der γ-Oxyisocapronsäure:



Ferner hat Messerschmidt (a. a. O.) durch Anlagerung von Bromwasserstoffsäure an die Allylessigsäure eine Bromvaleriansäure dargestellt, die beim Kochen mit Wasser in das oben erwähnte Valerolacton übergeht.

Durch Oxydation dieses Lactons mittelst Salpetersäure erhielt Messerschmidt Bernsteinsäure, deren Bildung die Formel:



als wahrscheinlichsten Ausdruck für die Constitution des Valerolactons erscheinen lässt.

---

[1]) Ber. 13, 748.

[2]) Ber. 11. 1283 und 1787; 12, 2238.

[3]) Annal. 200, 261.

In ihren Resultaten ergänzen sich beide Arbeiten insofern, als nach ihnen das Valerolacton zu der γ-Oxyvaleriansäure in derselben Beziehung steht, wie das Isocaprolacton zur γ-Oxyisocapronsäure.

Es war jedoch wünschenswerth, einen schärferen Beweis für die von Messerschmidt aufgestellte Constitutionsformel des Valerolactons zu besitzen, und dieser war gegeben, wenn die Ueberführung der Lävulinsäure durch Anlagerung von Wasserstoff in das Valerolacton ermöglicht war, da nach den schönen Versuchen von Conrad[1]) für die Lävulinsäure die Constitution:

$$CH_3-CO-CH_2-CH_2-COOH$$

festgestellt ist. —

Nachdem es mir gelungen war, wie aus dem ersten Abschnitt vorliegender Abhandlung hervorgeht, das Valerolacton in der angedeuteten Weise zu erhalten und dadurch die obige Constitution für dasselbe endgültig festzustellen, versuchte ich, von der bis jetzt unbekannten γ-Acetobuttersäure durch Anlagerung von Wasserstoff zu der δ-Oxycapronsäure zu gelangen, um die Frage zu entscheiden, ob auch dann Lactonbildung eintritt, wenn sich die Hydroxylgruppe am 4. Kohlenstoffatome, von der Carboxylgruppe an gezählt, befindet. Diese Untersuchung ist Gegenstand des zweiten Abschnittes geworden, dem ich einige theoretische Betrachtungen angereiht habe, welche sich aus dem experimentellen Theile ergeben.

---

[1]) Ber. 11, 2177.

Nachstehende Untersuchung habe ich auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Fittig im chemischen Institut der Universität Strassburg ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer spreche ich für die freundliche Aufnahme, die ich in seinem Laboratorium gefunden, für die Anregung und Unterstützung, welche er mir in reichem Maasse zu Theil werden liess, meinen aufrichtigen und bleibenden Dank aus.

I. Abschnitt.

Ueber eine einfache Darstellungsweise und die Constitution des Valerolactons.

Die Lävulinsäure wurde zuerst von Grote und Tollens[1]) in reinem Zustande dargestellt und später von Conrad (a. a. O.) als identisch befunden mit der von Noeldecke[2]) entdeckten β-Acetopropionsäure.

Ihre Ueberführung in das Valerolacton gelingt nun, wie die folgenden Versuche zeigen, so leicht, dass diese Methode zur Darstellung des Valerolactons viel einfacher und billiger ist als die von Messerschmidt aufgefundene Bildungsweise aus Bromvaleriansäure. —

Darstellung der Lävulinsäure.

Die zu den Versuchen benutzte Lävulinsäure wurde im Wesentlichen nach der Methode von Tollens mit den Verbesserungen von Conrad dargestellt.

Es wurden 500 Gr. Kandiszucker in 1 Lit. Wasser gelöst, und nach Zusatz von 300 Gr. concentrirter Salzsäure das Ganze einige Tage in einem Kolben auf dem Wasserbade erwärmt; es scheiden sich dabei in reichlicher Menge braune Substanzen aus, die durch Filtration der braunen Lösung entfernt werden.

---

[1]) Annal. 175, 181.
[2]) Annal. 149, 224.

Dann wurde das Filtrat zur Entfernung der Salzsäure stark eingedampft, der braune Rückstand mit heissem Wasser ausgezogen, und die filtrirte Lösung mit Aether oftmals ausgeschüttelt.

Der beim Abdestilliren des Aethers bleibende braun gefärbte Syrup wurde direct destillirt, und der zwischen 220—250° übergehende Theil in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht.

Der braun gefärbte Krystallbrei wurde unter Abschluss von feuchter Luft abgesaugt und dann zwischen Filtrirpapier trocken gepresst, wobei mir die strenge Winterkälte sehr zu statten kam; ich erhielt so eine gute Ausbeute an reiner, weisser Lävulinsäure, die bei Zimmertemperatur nicht mehr schmolz.

Aus den Mutterlaugen konnten durch abermalige Destillation weitere Mengen von Säure erhalten werden.

Einwirkung von Wasserstoff auf die Lävulinsäure.

Aus verschiedenen in dieser Richtung angestellten Versuchen hat sich ergeben, dass die Versuchsbedingungen, unter denen Wasserstoff auf die Lävulinsäure einwirkt, entscheidend sind für die Endprodukte, dass nur in alkalischer Lösung eine Oxyvaleriansäure entsteht, die sich in Wasser und in Lacton zersetzt, während in stets sauer gehaltener Lösung die Reaction weiter geht.

Auf folgende Weise gelingt es, die Lävulinsäure fast quantitativ in das Lacton überzuführen:

5 Gr. reiner Lävulinsäure werden in 250 ccm. Wasser gelöst, und in die, namentlich im Anfange, mit kaltem Wasser abgekühlte Lösung allmälig im Verlauf

mehrerer Tage ein grosser Ueberschuss von Natriumamalgam (auf je 1 Gr. Säure ungefähr 60 Gr. 4procentiges Amalgam) eingetragen.

Nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung wird die Lösung vom Quecksilber abgegossen, mit Schwefelsäure angesäuert und einige Minuten am Rückflusskühler gekocht.

Die wieder erkaltete Flüssigkeit wird dann mit kohlensaurem Alkali alkalisch gemacht und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt.

Beim Abdestilliren des Aethers bleibt eine farblose Flüssigkeit zurück, die nach dem Entwässern mit trocknem kohlensauren Kalium sofort ganz constant bei 206 ° siedet.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Valerolactons $C_5 H_8 O_2$.

0,1947 Gr. gaben 0,4275 CO_2 und 0,1438 $H_2 O$.

	Berechnet für $C_5 H_8 O_2$	Gefunden
C	60,0	59,88
H	8,0	8,16
O	32,0	
	100,0	

Die Eigenschaften dieser Verbindung stimmten in jeder Beziehung vollständig mit den Angaben von Messerschmidt überein.

Sie wurde bei — 17° nicht fest, löste sich in Wasser in jedem Verhältniss zu einer neutral reagirenden Flüssigkeit, aus der sie durch Zusatz von kohlensaurem Kalium sofort wieder abgeschieden werden konnte. Ihr specifisches Gewicht fand ich bei $0^0 = 1{,}072$. —

Aus 5 Gr. Lävulinsäure wurden so regelmässig 3—4 Gr. des Lactons erhalten, und aus der rückständigen Flüssigkeit liess sich, nach dem Ansäuren mit Schwefelsäure, durch Ausschütteln mit Aether immer noch ein Rest von unveränderter Lävulinsäure wieder gewinnen.

Unter den angegebenen Versuchsbedingungen geht die Reaction nicht weiter, und es entsteht namentlich keine Valeriansäure.

Man erhält zwar ein schwach saures Destillat, wenn man nach der Einwirkung des Wasserstoffs mit Schwefelsäure ansäuert und mit Wasserdämpfen überdestillirt; allein in dem Destillat befindet sich nur eine äusserst geringe Menge eines sauren Körpers, der nur unveränderte Lävulinsäure ist, die, wie ich mich durch einen directen Versuch überzeugte, mit Wasserdämpfen spurenweise flüchtig ist.

Zur weiteren Bestätigung der Identität der so erhaltenen Verbindung mit dem Valerolacton von Messerschmidt und zur besseren Characterisirung desselben habe ich noch einige Salze der entsprechenden Oxysäure untersucht.

Baryumsalz.

Zur Darstellung des oxyvaleriansauren Baryums wurde das Lacton mit Barytwasser am Rückflusskühler gekocht, das überschüssige Barythydrat durch Einleiten von Kohlensäure entfernt, und die vom kohlensauren Baryum abfiltrirte Lösung eingedampft.

Man erhält so einen wasserhellen Syrup, der unter dem Exsiccator zu einer weissen, porcellanartigen Masse erhärtet; dieselbe ist leicht löslich in absolutem Alkohol und bleibt beim Verdunsten desselben als amorphes Pulver zurück.

Aus der Luft zieht es rasch Wasser an und zerfliesst zu einem hellen Syrup.

Genau dieselben Eigenschaften beobachtete Messerschmidt; auch ihm gelang es nicht, das Salz krystallisirt zu erhalten.

0,2224 Gr. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1397 Ba SO_4.

	Berechnet für $(C_5 H_9 O_3)_2 Ba$	Gefunden
Ba	36,92	36,91.

Silbersalz.

Das oxyvaleriansaure Silber, $C_5 H_9 O_3 Ag$, erhält man als weissen krystallinischen, ziemlich lichtbeständigen Niederschlag, wenn man die concentrirte Lösung des Baryumsalzes mit salpetersaurem Silber versetzt; es löst sich schwer in kaltem, leichter in siedendem Wasser und krystallisirt daraus in schönen, grossen, messbaren Krystallen.

0,3219 Gr. des im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrockneten Salzes gaben

0,3147 CO_2, 0,1207 H_2O und 0,1545 Ag.

	Berechnet für $C_5 H_9 O_3 Ag$	Gefunden
C	26,67	26,65
H	4,00	4,16
Ag	48,00	47,99

Herr Dr. Fock hatte die Gefälligkeit, die Krystallform dieses Salzes zu bestimmen:

Krystallsystem: asymmetrisch.

Weisse, glänzende Nadeln, welche von 2 Hemiprismen (110) und ($1\bar{1}0$), von denen 110 regelmässig vorherrscht, und einer Endfläche (001) gebildet werden. Andere Formen treten nicht auf.

$110 : 1\bar{1}0$	$125^0\ 16'$
$110 : 001$	$43^0\ 7'$
$1\bar{1}0 : 001$	$39^0\ 54'$

Die freie Oxyvaleriansäure lässt sich nicht isoliren, da sie, wie folgender Versuch zeigte, bei gewöhnlicher Temparatur langsam, beim Erwärmen aber sofort in Lacton und Wasser zerfällt.

Es wurde die kalte Lösung des Baryumsalzes mit Schwefelsäure genau ausgefällt, vom ausgeschiedenen schwefelsauren Baryum sofort abfiltrirt und in 2 gleiche Theile getheilt. Der eine Theil wurde sofort, der andere erst nach dem Aufkochen und Wiedererkalten mit kohlensaurem Kalium versetzt; dabei schied sich aus beiden Theilen Lacton ab, dessen Menge bei der zuvor gekochten Probe eine bedeutend grössere war.

Durch diese Untersuchung habe ich zweifellos nachgewiesen, dass das Lacton aus der Lävulinsäure mit dem aus der Allylessigsäure dargestellten identisch ist, und dass demnach dieser Verbindung die Constitutionsformel:

zukommt.

Einwirkung von Wasserstoff auf die synthetisch dargestellte β-Acetopropionsäure.

Conrad hat, wie ich bereits erwähnte, die Identität der Lävulinsäure mit der β-Acetopropionsäure durch Vergleichung der physikalischen Eigenschaften beider nachgewiesen, und so schien es mir interessant genug, Conrad's Resultate dadurch zu bestätigen, dass ich den obigen Versuch mit der synthetisch dargestellten Säure wiederholte. Zu diesem Zwecke habe ich mir nach den Angaben von Conrad und Limpach[1]) den Acetsuccinsäureester dargestellt und daraus durch Verseifen mit Barytwasser[2]) das Baryumsalz der β-Acetopropionsäure gewonnen.

Daraus wurde die Säure mit Salzsäure freigemacht und mit Aether ausgeschüttelt; auf die nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Säure habe ich in der oben beschriebenen Weise Natriumamalgam einwirken lassen.

Das Resultat des Versuchs war durchaus das gleiche. Ich erhielt eine bei 206° siedende Flüssigkeit mit allen Eigenschaften und der Zusammensetzung des Valerolactons.

0,2009 Gr. der so erhaltenen Verbindung gaben

0,4423 CO_2 und 0,1478 H_2O.

	Berechnet für $C_5H_8O_2$	Gefunden
C	60,00	60,04
H	8,00	8,16
O	32,00	
	100,00	

[1]) Annal. d. Chem. 192, 153.

[2]) Conrad, Annal. d. Chem. 188, 217.

Durch diesen Versuch ist wohl der schärfste Beweis für die Identität der synthetisch dargestellten Säure mit der Lävulinsäure von Tollens geführt.

Einwirkung von Wasserstoff auf die Lävulinsäure in saurer Lösung.

Aus den obigen Versuchen geht hervor, dass die Lävulinsäure durch Wasserstoff in alkalischer Lösung zunächst in ein Salz der Oxyvaleriansäure übergeführt wird, aus dem das Lacton gewonnen wurde; es war daher zu erwarten, es sei der Versuch, auf Lävulinsäure Wasserstoff in saurer Lösung einwirken zu lassen, nur eine kleine Modification des ersten Versuchs, und es werde dabei direct das Lacton entstehen.

Der Versuch hat diese Vermuthung jedoch nicht bestätigt.

Fügt man Natriumamalgam zu der verdünnten Lävulinsäurelösung und hält diese durch zeitweiligen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure stets schwach sauer, so wirkt das Natriumamalgam so heftig ein, dass sich die Flüssigkeit erwärmt. Giesst man dann nach der völligen Zersetzung des in grossem Ueberschuss zugesetzten Natriumamalgams die Flüssigkeit vom Quecksilber ab und destillirt mit Wasserdämpfen über, so erhält man ein stark saures Destillat, das keine Spur des Lactons enthält.

Das Destillat, mit kohlensaurem Calcium neutralisirt und verdunstet, liefert ein schön krystallisirendes Calciumsalz, welches alle Eigenschaften des normal-valeriansauren Calciums besass.

Es schied sich aus seiner kalt gesättigten Lösung beim Erwärmen auf 50—60° in glänzenden Krystallen ab, die sich beim Erkalten und Stehen fast vollständig wieder auflösten.

Nach der Analyse zeigt das Salz auch die Zusammensetzung des normal-valeriansauren Calciums.

0,1550 Gr. luftrockenes Salz verloren bei 100° 0,0107 H_2O und gaben 0,0821 $CaSO_4$.

	Berechnet für $(C_5H_9O_2)_2Ca + H_2O$	Gefunden
H_2O	6,92	6,90
Ca	15,39	15,54

Vor Kurzem haben Kehrer und Tollens[1]) die Lävulinsäure mit Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1,96 und Phosphor in Röhren 12 Stunden auf 150° und schliesslich auf 200° erhitzt, um sie in normale Valeriansäure umzuwandeln. Das oben angeführte Verfahren ist jedenfalls bedeutend einfacher und lässt, was Reinheit der gebildeten Valeriansäure anlangt, nichts zu wünschen übrig; auch scheint die Ausbeute besser zu sein, und so dürfte von allen bis jetzt bekannten Methoden zur Darstellung der normalen Valeriansäure diese die einfachste, billigste und bequemste sein, da die Darstellung der Lävulinsäure höchst einfach, und ihre absolute Reinheit nicht erforderlich ist. —

Einwirkung von Wasserstoff auf das Valerolacton in saurer Lösung.

Bei der soeben beschriebenen Bildungsweise der normalen Valeriansäure konnte sich das Valerolacton als intermediäres Product gebildet haben, das aber durch weitere Einwirkung von Wasserstoff in die normale Valeriansäure übergeführt wird, und es wäre somit möglich gewesen, von den Lactonen zu den ihnen entsprechenden einbasischen Säuren zu gelangen.

[1]) Annal. d. Chem. 206, 233.

Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Auffassung stellte ich folgenden Versuch an:

Auf eine Lösung von 2 Gr. Valerolacton in Wasser liess ich einen grossen Ueberschuss von Natriumamalgam einwirken, wobei die Flüssigkeit durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure stets sauer gehalten wurde.

Nach beendeter Einwirkung destillirte ich die Flüssigkeit mit Wasserdämpfen und erhielt ein absolut neutrales Destillat, dem das unveränderte Lacton mit Aether entzogen werden konnte.

Der Versuch hatte also der Erwartung nicht entsprochen und es folgt hieraus, dass das Sauerstoffatom der Ketonsäure bei Einwirkung von Wasserstoff in saurer Lösung direct eliminirt und durch 2 Atome Wasserstoff ersetzt wird. —

II. Abschnitt.

Ueber das chemische Verhalten der δ-Oxycapronsäure.

Als Ausgangsmaterial diente mir zu den folgenden Versuchen die der Lävulinsäure homologe γ-Acetobuttersäure:

$$CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - CH_2 - COOH,$$

deren Bildung beim Verseifen des von Wislicenus und Limpach[1]) zuerst dargestellten Acetglutarsäureesters sich voraussehen liess.

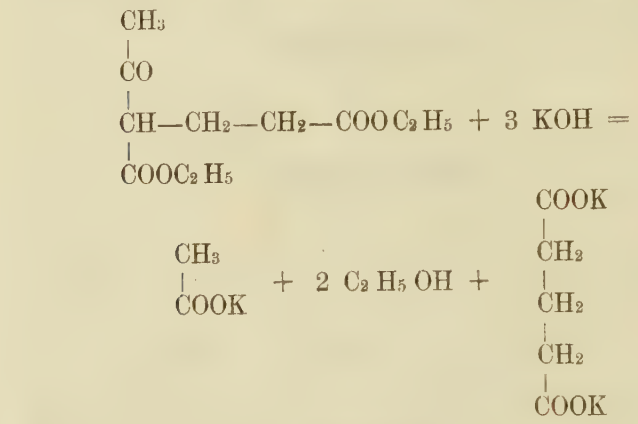
Bekanntlich verlaufen die Spaltungen der substituirten Acetessigester hauptsächlich nach 2 Richtungen; ob beide Spaltungen gleichzeitig auftreten, und die eine nur die andere überwiegt, oder ob überhaupt nur eine derselben statt hat, hängt sowohl von der Natur des Verseifungsmittels als auch des betreffenden Esters ab.

Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass concentrirte alkoholische Kalilösung die Acetylgruppe von dem Molekül abtrennt, dass dagegen bei Anwendung verdünnter alkalischer Lösungen oder verdünnter Säuren unter Abspaltung der dem ursprünglichen Acetessigester angehörigen Carboxylgruppe Verbindungen entstehen, welche die Acetylgruppe enthalten.

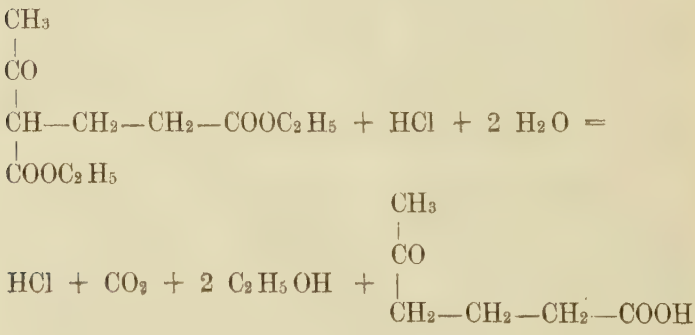
---

[1]) Annal. d. Chem. 192, 128.

Wislicenus und Limpach verseiften den Acetglutarsäureester mit concentrirter alkoholischer Kalilösung und gelangten so zur Glutarsäure nach der Gleichung:



während ich, wie vorauszusehen war, durch Verseifen mit verdünnter Salzsäure die Acetobuttersäure erhielt nach der Gleichung;



Darstellung des Acetglutarsäureesters.

Dieser Ester wurde im Wesentlichen nach den Angaben von Wislicenus und Limpach (a. a. O.) mit Benutzung der von Conrad und Limpach[1]) verbesserten Darstellungsmethode substituirter Acetessigester dargestellt, indem ich β-Jodpropionsäureester auf eine alkoholische Lösung von Natriumacetessigester in dem Verhältniss einwirken liess, wie es die folgende Gleichung versinnlicht:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CHNa \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CH_2J \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH-CH_2-CH_2-COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + JNa$$

Es wurden 9 Gr. Natrium in 120 Gr. absoluten Alkohols gelöst, hierzu nach dem Erkalten 50 Gr. Acetessigester und dann 88 Gr. β-Jodpropionsäureester gesetzt. Die Umsetzung tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und ist nach 5stündigem Erwärmen im Wasserbad beendet.

Alsdann wurde der Alkohol abdestillirt, wobei sich das gebildete Jodnatrium abschied, der Ester mit Wasser abgeschieden und mit einigen Körnchen trocknen kohlensauren Kaliums entwässert.

Beim Destilliren stieg das Thermometer ziemlich rasch auf 265 °, und der grösste Theil des Esters destillirte zwischen 265 ° und 275 ° über, während der Rest unter Zersetzung bis 280 ° überging.

Wislicenus und Limpach geben für den Acetglutarsäureester den Siedepunkt bei 271 – 272 ° an und fanden bei der Analyse seine Zusammensetzung $C_{11}H_{18}O_5$ bestätigt —

[1]) Annal. d. Chem. 192, 153.

Den zu dieser Umsetzung erforderlichen β-Jodpropionsäureester stellte ich mir durch Erwärmen von β-Jodpropionsäure (erhalten aus Glycerinsäure und Jodphosphor) mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure dar.

Die Reaction verläuft bei tüchtigem Umschütteln grössten Theils schon bei der Temperatur, welche das Gemenge durch die frei gewordene Wärmemenge angenommen hat, und ist nach halbstündigem Erwärmen im Wasserbade beendet.

Bei Zusatz von Wasser scheidet sich der Ester als braun gefärbtes Oel ab, das mit verdünnter Kalilauge von Säure und Jod befreit, mit Wasser gewaschen und mit trocknem kohlensauren Kalium entwässert wurde.

Beim Destilliren ging derselbe ganz constant bei 202 ° über; es scheiden sich immer geringe Mengen von Jod aus, die dem Ester eine braune Farbe ertheilen.

Ueber den β-Jodpropionsäureester und seinen Siedepunkt liegen verschiedene Angaben vor.

Beilstein[1]) stellte ihn zuerst dar als eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 180—200°, hielt ihn aber für eine Verbindung von complicirterer Zusammensetzung.

Wichelhaus[2]) giebt für denselben den Siedepunkt 200° an und bestätigte die Reinheit seines Präparates durch eine Jodbestimmung.

Wislicenus[3]) bestimmte den Siedepunkt gar nicht, da der Ester sich zersetzen sollte, und Lewkowitsch[4]) findet den Siedepunkt bei 160—170 °.

---

[1]) Annal. d. Chem. 122, 368.
[2]) Ber. d. chem. Ges. 1, 25.
[3]) Annal. d. Chem. 192, 129.
[4]) Journal f. pr. Chem. 20, 165.

Sämmtliche Herren haben zur Darstellung das Verfahren mittelst Salzsäuregas benutzt, und es lassen sich vielleicht die Verschiedenheiten der Angaben auf Verunreinigungen mit β-Chlorpropionsäureester zurückführen.

Verseifung des Acetglutarsäureesters.

Zur Gewinnung der γ-Acetobuttersäure wurden immer 10 Gr. Acetglutarsäureester mit dem doppelten Volumen verdünnter Salzsäure (1 Theil concentrirte Salzsäure und 2 Theile Wasser) 8—10 Stunden am Rückflusskühler gekocht.

Der Ester, welcher im Anfang als Oel auf der Oberfläche schwimmt, verschwindet nach kurzer Zeit, die Reaction ist aber erst dann beendet, wenn sich keine Kohlensäure mehr entwickelt.

Nach der völligen Zersetzung wurde die hellgelb gefärbte, homogene Flüssigkeit destillirt.

Von 100—115° destillirten Alkohol, Wasser und Salzsäure über, alsdann stieg das Thermometer langsam auf 150° und dann rasch auf 270°; von 270—278° ging die Säure als gelb gefärbtes Oel über, während im Destillationskolben eine schwarze schmierige Masse zurückblieb, die sich bei der Destillation der Säure immer bildete.

Der Theil 270—278° wurde 2 Mal der fractionirten Destillation unterworfen, bis schliesslich die Hauptmenge bei 274—275° überdestillirte.

Eine Analyse dieser Säure vom Siedepunkt 274—275° ergab die Zusammensetzung der gesuchten Acetobuttersäure.

0,1727 Gr. Säure gaben 0,3518 CO_2 und 0,1212 H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_3$	Gefunden
C	55,38	55,52
H	7,69	7,75
O	36,92	
	99,99	

Die Acetobuttersäure, der ihrer Entstehung nach die Constitution:

$$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$$

zukommt, siedet unter geringer Zersetzung bei 274—275° (Quecksilberfaden nicht ganz im Dampf); sie ist eine dicke, wasserhelle Flüssigkeit, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht löst. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer und zersetzt kohlensaure Salze.

In einer Kältemischung erstarrt sie zu schönen weissen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 13° liegt. Aus der Luft zieht sie mit grosser Begierde Wasser an und verwandelt sich in eine sehr beständige mit 1 Molekül Krystallwasser krystallisirende Säure, die durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein erhalten werden kann. Die Analyse der aus Wasser umkrystallisirten und zwischen Filtrirpapier trocken gepressten Säure ergab die Zusammensetzung der Acetobuttersäure mit 1 Mol. Wasser.

0,1694 Gr. Säure gaben 0,3014 CO_2 und 0,1252 H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_3 + H_2O$	Gefunden
C	48,65	48,52
H	8,10	8,20
O	43,25	
	100,00	

Die mit 1 Mol. H_2O krystallisirende Säure schmilzt bei 35—36°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und kann beim Umkrystallisiren aus Wasser in Prismen erhalten werden, deren krystallographische Bestimmung ich der Güte des Herrn Dr. Fock verdanke.

Derselbe theilte mir Folgendes darüber mit:

Monosymmetrisch.

Axenverhältniss: 0,7691 : 1 : 0,8845

$\beta = 75^0\,20'$

Formen: ∞ P(110), 0 P(001), ∞ $\breve{P}$ ∞ (100) und $+\,P\frac{3}{2}$ ($\bar{3}23$).

Kleine, recht unvollkommene, farblose Krystalle.

Gewöhnliche Ausbildung: Lange Prismen mit der Basis als Endfläche; seltener ist das Orthopinakoid, welches an einem Krystalle vorherrschend gefunden wurde.

Die Pyramide $\bar{3}23$ wurde nur einmal beobachtet.

			Gemessen	Berechnet
110	:	110	73° 18′	
100	:	001	75° 20′	
100	:	$\bar{3}23$	60° 27′	
001	:	110	78° 10′	78° 17′
$\bar{1}10$	:	$\bar{3}23$	42° 16′	42° 29′
$\bar{1}\bar{1}0$	:	$\bar{3}23$	74° 50′	75° 5′

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Diese Säure ist nicht mehr hygroscopisch; sie giebt ihr Krystallwasser über Schwefelsäure schon nach kurzer Zeit vollständig ab, indem sie flüssig wird und in die wasserfreie Säure übergeht, die ihrerseits wieder beim Stehen an der Luft unter Aufnahme von Wasser erstarrt.

Die Krystalle verwittern etwas an der Luft, und man findet immer zu hohen Kohlenstoffgehalt, wenn die zur Analyse verwandte Säure einige Tage der Luft ausgesetzt war.

Ihre Eigenschaft, sämmtliches Wasser über Schwefelsäure abzugeben, benutzte ich zu einer Wasserbestimmung.

0,2022 Gr. zwischen Filtrirpapier trocken gepresster Säure verloren nach 36stündigem Stehen über Schwefelsäure 0,0245 Gr. H_2O, und die zurückgebliebenen 0,1777 Gr. gaben 0,3603 CO_2 und 0,1240 H_2O.

Berechnet für $C_6H_{10}O_3 + H_2O$		Gefunden
H_2O	12,16	12,11

Berechnet für $C_6H_{10}O_3$		Gefunden
C	55,38	55,26
H	7,69	7,70
O	36,93	
	100,00	

Zur näheren Characterisirung der Säure stellte ich folgende Salze dar:

Calciumsalz.

Das acetobuttersaure Calcium $(C_6H_9O_3)_2\,Ca + H_2O$ wurde erhalten durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Calcium. Es löst sich leicht in Wasser und krystallisirt beim Verdunsten der Lösung mit 1 Mol. Krystallwasser in fasrigen Krystallen, die das Krystallwasser bei 130° abgeben.

0,1654 Gr. lufttrocknes Salz verloren bei 130° 0,0094 H_2O und gaben 0,0715 $CaSO_4$.

	Berechnet für $(C_6H_9O_3)_2Ca + H_2O$	Gefunden
H_2O	5,69	5,68
Ca	12,65	12,69

Zinksalz.

Dieses Salz wurde erhalten durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Zink; es löst sich leicht in Wasser und krystallisirt beim Eindampfen der Lösung in kleinen, weissen, sich fettig anfühlenden Blättchen.

Es ist wasserfrei.

0,2113 Gr. des bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Glühen 0,0530 ZnO.

	Berechnet für $(C_6H_9O_3)_2Zn$	Gefunden
Zn	20,12	20,19

Silbersalz.

Aus der Lösung des Zinksalzes fällt salpetersaures Silber einen weissen, voluminösen Niederschlag, der sich in kaltem Wasser schwer, in heissem dagegen leicht auflöst; aus dieser Lösung krystallisirt das Salz in kleinen, ziemlich lichtbeständigen, spitzen Nädelchen, die zu Büscheln vereinigt sind.

0,2494 Gr. lufttrocknes Salz hinterliessen beim Glühen 0,1138 Ag.

0,2164 Gr. Salz gaben 0,2400 CO_2 und 0,0750 H_2O.

	Berechnet für $C_6H_9O_3Ag$	Gefunden
C	30,38	30,27
H	3,79	3,83
Ag	45,57	45,62

Das Kaliumsalz scheidet sich beim Sättigen seiner wässerigen Lösung mit kohlensaurem Kalium auf der Oberfläche als Oelschichte ab, die nach einiger Zeit zu Blättchen erstarrt.

Unter den angegebenen Versuchsbedingungen geht die Verseifung des Acetglutarsäureesters quantitativ von statten, und es bildet sich dabei nur die Acetobuttersäure. Nicht einmal die Bildung ihres Aethylesters, der nach den analogen Arbeiten von Conrad[1]) und Bischoff[2]) hätte entstehen können, konnte ich in nennenswerthen Quantitäten nachweisen, und es muss desshalb angenommen werden, dass derselbe, wenn er überhaupt intermediär auftritt, durch Salzsäure leicht verseift wird.

Einwirkung von Wasserstoff auf die Acetobuttersäure in alkalischer Lösung.

Die Versuche wurden in derselben Weise ausgeführt, wie ich es bei der Ueberführung der Lävulinsäure in das Lacton angegeben habe, da ich mich vorerst überzeugen wollte, ob auch hier ein Lacton entsteht.

Zur rascheren Zersetzung des Natriumamalgams erwärmte ich die Flüssigkeit auf 30—35° und setzte zeitweilig so viel verdünnte Schwefelsäure hinzu, dass die Lösung jedoch noch alkalisch reagirte.

Nach der Entfernung des Quecksilbers wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, einige Minuten am Rückflusskühler gekocht und nach dem Erkalten mit kohlensaurem Alkali alkalisch gemacht.

[1]) Ber. d. chem. Ges. 11, 2177.
[2]) Annal. d. Chem. 206, 322 u. 332.

Diese Flüssigkeit wurde mit Aether oftmals ausgeschüttelt, und nach dem Abdestilliren desselben eine geringe Menge völlig neutral reagirenden Oeles erhalten, das sich in Wasser klar auflöste.

Aus dieser Lösung, welche schon nach einigen Stunden stark sauer reagirte und kohlensaures Alkali zersetzte, konnte bei weiterem Zusatz von kohlensaurem Kalium eine wasserhelle Oelschichte abgeschieden werden, die beim Umschütteln bedeutend an Volumen abnahm und nach kurzer Zeit völlig verschwunden war.

Mit Rücksichtnahme auf dieses merkwürdige Verhalten, das die geringe Ausbeute an dieser Verbindung erklärlich macht, änderte ich das Verfahren zur Gewinnung dieser Verbindung mit Erfolg dahin ab, dass ich die am Rückflusskühler einige Minuten gekochte saure Flüssigkeit nach dem Erkalten direct mit Aether ausschüttelte.

Beim Abdestilliren des Aethers blieb eine ölige, saure Flüssigkeit, die, in dem doppelten Volumen Aether gelöst, in eine ziemlich concentrirte Lösung von kohlensaurem Kalium in Wasser eingegossen wurde.

Nachdem der grösste Theil der Säure sich in das Kaliumsalz verwandelt hatte, wurde einige Male tüchtig umgeschüttelt und die klare, ätherische Lösung, die sich über der concentrirten Flüssigkeit rasch und vollständig absetzt, mittelst der Pipette abgehoben und sofort mit Chlorcalcium getrocknet.

Beim Abdestilliren des Aethers blieb eine nicht unerhebliche Menge der neuen Verbindung als wasserhelles Oel zurück, das beim Fractioniren zum grössten Theil sofort constant bei 230—231° (Quecksilberfaden nicht ganz im Dampf) überging, während ein kleiner Rest zwischen 231—235° überdestillirte.

Eine Analyse dieser Verbindung ergab die Zusammensetzung: $C_6 H_{10} O_2$.

0,2766 Gr. gaben 0,6403 CO_2 und 0,2171 $H_2 O$.

	Berechnet für $C_6 H_{10} O_2$	Gefunden
C	63,15	63,12
H	8,77	8,71
O	28,08	
	100,00	

Diese Verbindung ist eine wasserhelle Flüssigkeit mit schwachem aromatischem Geruch; sie siedet constant ohne Zersetzung bei 230—231° und erstarrt, unter 0° abgekühlt, zu langen, dünnen, farblosen Nadeln, die bei 17—19° wieder schmelzen.

Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether und mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen zu einer klaren, anfangs völlig neutral reagirenden Lösung, aus der sie sich als Oel bei Zusatz von kohlensaurem Kalium wieder abscheidet; dieses Oel verschwindet jedoch nach einigen Stunden vollständig, wenn man das Ganze stark umschüttelt oder erwärmt.

Die anfangs neutrale Lösung dieser Verbindung in Wasser zeigt schon beim Stehen bei gewöhnlicher Temparatur nach einiger Zeit saure Reaction, die beim Kochen der Flüssigkeit nicht verschwindet; dieselbe tritt im Gegentheil noch rascher ein, wenn man die neutrale Lösung mit Wasser kocht.

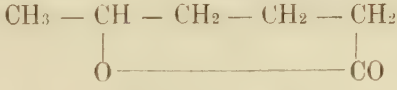
In beiden Fällen gelingt es aber nicht, diese Verbindung vollständig in eine Säure über zu führen, da sich auch nach tagelangem Stehen oder stundenlangem Kochen nach dem Neutralisiren der gebildeten Säure mit kohlensaurem Kalium durch weitern Zusatz desselben noch

Oeltropfen der ursprünglichen Verbindung abscheiden lassen, die der alkalischen Flüssigkeit durch Aether leicht entzogen werden können.

Von diesem interessanten Verhalten dieser Verbindung und ihrer Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen kann man sich auch leicht dadurch überzeugen, dass man ihre neutrale, wässerige Lösung am Rückflusskühler kocht und dann mit Wasserdämpfen überdestillirt; man erhält ein neutrales Destillat, das nach einigen Stunden sauer reagirt, und man kann demselben mit Aether das Gemenge der Säure und der ursprünglichen Verbindung entziehen.

Das Bestreben dieses Körpers, sich theilweise in eine Säure zu verwandeln, ist so gross, dass er schon aus der Luft Wasser anzieht; leider war es mir nicht möglich, die Gewichtszunahme genau festzustellen, da er sich schon an der Luft, besonders rasch aber über Schwefelsäure verflüchtigt.

Dieser Verbindung kommt ihrer Zusammensetzung und Entstehung nach die Formel:



zu; dass wir es hier nicht mit einer Verbindung mit doppelt so grossem Moleculargewicht zu thun haben, die als Homologe des Lactids aufzufassen wäre, folgt aus dem constanten Siedepunkt, welcher um 25° niedriger liegt als der des Lactids.

Die Constitution der neuen Verbindung zeigt mit der der Lactone viel Aehnlichkeit und unterscheidet sich nur insofern, als die ihr entsprechende Oxysäure die Hydroxylgruppe am 4ten Kohlenstoffatome (von der Carboxylgruppe an gezählt) enthält; oder mit andern Worten,

der Lactonring besteht aus 4, der Ring dieser Verbindung aus 5 Kohlenstoffatomen.

Wie wesentlich die grössere oder geringere Entfernung der Hydroxylgruppe von der Carboxylgruppe die chemische Natur der betreffenden Verbindungen beeinflusst, geht aus dem vorliegenden Falle klar hervor, denn die neue Verbindung unterscheidet sich auch in ihren Eigenschaften erheblich von den Lactonen.

Sowohl in der Constitution als auch in seinen Eigenschaften stimmt nun das sogenannte Melilotsäureanhydrid mit dieser Verbindung überein, und man hat es also hier mit einer bis jetzt durch 2 Repräsentanten vertretenen Gruppe zu thun, für deren Bezeichnung ich den Namen »Lactine« vorschlage; durch diesen Namen möge auch die oben erwähnte Aehnlichkeit in der Constitution der Lactine mit den Lactonen angedeutet werden.

In seinem Verhalten gegen wässerige Lösungen von Barythydrat und kohlensaurem Alkali schliesst sich das Lactin eng an die Lactone an und bildet wie diese beim Kochen mit diesen Lösungen sehr rasch Salze der entsprechenden Oxysäure (der δ-Oxycapronsäure).

Baryumsalz.

Das Baryumsalz wurde erhalten durch Kochen des Lactins mit Barytwasser am Rückflusskühler; dasselbe bleibt nach Entfernung des überschüssigen Barythydrats durch Einleiten von Kohlensäure und Verdunsten der Lösung als wasserheller Syrup zurück, der im Exsiccator zu einer weissen, harten Masse erstarrt. Es zieht aus der Luft mässig Wasser an, ist leicht löslich in heissem, absolutem Alkohol und wird beim Verdunsten desselben als amorphe Masse erhalten.

0,1647 Gr. des bei 110 ° getrockneten Salzes gaben 0,0955 $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_6H_{11}O_3)_2Ba$	Gefunden
Ba	34,33	34,09

Silbersalz.

Im höchsten Grade characteristisch ist das oxycapronsaure Silber $C_6H_{11}O_3Ag$.

Fällt man die Lösung des Baryumsalzes mit salpetersaurem Silber aus, so erhält man einen weissen, ziemlich lichtbeständigen, colloidalen Niederschlag, der sich in dem Gefässe so ansetzt, dass beim Umdrehen kein Tropfen des Inhalts ausfliesst. Dieses Salz löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser und scheidet sich aus der filtrirten Lösung beim Erkalten ebenso gelatinös wieder ab; diese gelatinöse Modification wandelt sich beim Absaugen der Mutterlauge langsam in die krystallinische Modification um, und man erhält eine Krystallmasse, die aus concentrisch gruppirten Büscheln besteht.

In trocknem Zustande zeigen die Krystalle Seidenglanz. Die heisse Lösung dieser Krystalle in Wasser erstarrt beim Erkalten zu einer weissen Gallerte, die wieder krystallinisch wird, sobald man einen Krystall des Silbersalzes hinzubringt. Das Salz ist also dimorph.

0,1780 Gr. des über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0806 Ag.

0,2310 Gr. ebenso getrocknetes Salz gaben 0,2563 CO_2 und 0,0978 H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{11}O_3Ag$	Gefunden
C	30,12	30,25
H	4,60	4,67
Ag	45,18	45,28

Verhalten der δ-Oxycapronsäure.

Durch die vorstehenden Versuche wurde nachgewiesen, dass das Lactin beim Kochen mit Barytwasser in das Salz der Oxycapronsäure übergeht, und es kann daraus geschlossen werden, dass die Säure, die sich aus Lactin und Wasser bildet, freie Oxycapronsäure ist.

Die beiden angewandten Reagentien unterscheiden sich in diesem Falle in ihren Wirkungen wahrscheinlich nur dadurch, dass die Ueberführung des Lactins bei Anwendung von Barytwasser vollständig von statten geht, weil die gebildete Säure sofort gebunden wird, während dies beim Kochen mit Wasser nicht erreicht wird, da die freie Säure sich bis zur Herstellung eines Gleichgewichtszustandes dissociirt.

Weitere Stützpunkte für diese Annahme fand ich in folgenden zwei Versuchen.

1. Versuch:

Es wurde 1 Gr. reines Lactin mit dem doppelten Volumen Wasser eine Stunde am Rückflusskühler gekocht und dann in einem Glasschälchen unter den Exsiccator gestellt; nach 14tägigem Stehen blieb ein wasserhelles, dickes Oel zurück, das bei — 18° nicht fest wurde und sich in Wasser zu einer stark sauren, klaren Flüssigkeit löste. Ein Theil dieses wasserfreien Oeles wurde zu einer Analyse in einem Platinschiffchen abgewogen, und dieses 8 Tage über Schwefelsäure gestellt; dabei nahmen 0,1784 Gr.

Substanz täglich um 0,005 Gr. ab, und es konnte kein constantes Gewicht erhalten werden. Die Gewichtsabnahme rührt von der Verflüchtigung des Lactins her.

0.1499 Gr. Substanz, die innerhalb 8 Tagen 16,0 % an Gewicht verloren hatte, gab 0,3300 CO_2 und 0,1223 H_2O.

	Gefunden
C	60,04
H	9,07

Diese Zahlen passen auf keine bestimmte Verbindung, die aus dem Lactin hätte entstehen können, und deuten nur auf ein Gemenge von Lactin und Säure hin.

2. Versuch:

Die concentrirte wässerige Lösung von 4 Gr. reinem oxycapronsaurem Baryum wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit einer zur völligen Zersetzung ungenügenden Menge Salzsäure versetzt und dann mit Aether oftmals ausgeschüttelt: vor dem Abdestilliren wurde der Aether immer durch ein trocknes Filter filtrirt.

Beim Abdestilliren des Aethers, wobei die Temperatur des Wasserbades nicht über 40° gestiegen war, blieb ein wasserhelles dickes Oel, das einige Tage unter den Exsiccator gestellt wurde, um allen Aether und alles Wasser zu entfernen.

Dieses Oel mischt sich mit Wasser zu einer klaren, stark sauren Flüssigkeit und enthält bereits Lactin, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man die wässerige Lösung alkalisch macht und dann mit Aether ausschüttelt.

Die Analyse dieses Oeles, das im Exsiccator ganz constant um ungefähr 0,005 Gr. täglich abnahm, wurde nach 5tägigem Stehen über Schwefelsäure ausgeführt: in diesen 5 Tagen hat es um 10,4 % seines Gewichts abgenommen.

0,1822 Gr. Substanz gaben 0,4010 CO_2 und 0,1492 H_2O.

	Gefunden	Gefunden bei dem 1. Versuch
C	59,98	60,04
H	9,01	9,07

Obgleich die zur Analyse verwandten Substanzen beim Stehen über Schwefelsäure ungleiche Mengen an Gewicht verloren haben, fand sich für dieselben, wie aus den beiden Versuchen hervorgeht, doch die gleiche Zusammensetzung, und ich bin dadurch auf verschiedenen Wegen zu demselben Resultate gelangt.

Aus den beiden Versuchen folgt mit Wahrscheinlichkeit, dass einerseits das Lactin in wässeriger Lösung unter Wasseraufnahme, andererseits die Oxycapronsäure durch Wasserabgabe sich so lange umsetzen, bis ein ganz bestimmter Gleichgewichtszustand zwischen beiden hergestellt ist. —

Der Vollständigkeit vorstehender Untersuchung halber erwähne ich hier anhangsweise eine bis jetzt von mir nicht näher untersuchte Säure, die aus dem Kaliumsalz gewonnen werden kann, welches bei der oben angegebenen Darstellungsweise des Lactins in der alkalischen Lösung enthalten ist. Diese Säure, durch Zersetzen ihres Kaliumsalzes mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether gewonnen, ist ein hellgelbes, in Wasser schwerlösliches Oel, das mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist.

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure verschwindet dieses Oel, und es scheint dabei eine Zersetzung statt zu haben.

Ueber die Natur dieser Säure und über die Bedingungen, unter denen sie entsteht, werden fernere Versuche entscheiden.

Theoretische Betrachtungen.

In dem ersten Abschnitt vorstehender Untersuchung habe ich bewiesen, dass dem Valerolacton die Constitution:

$$CH_3-CH-CH_2-CH_2$$
$$O \qquad\qquad -CO$$

zukommt.

Nun hat Messerschmidt dasselbe Lacton durch Einwirkung von Wasser auf eine Bromvaleriansäure erhalten, welche er durch Anlagerung von Bromwasserstoffsäure an die Allylessigsäure dargestellt hat.

Da bei dieser Umsetzung das Bromatom einfach durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird, so ergiebt sich für diese Bromvaleriansäure die Constitution:

$$CH_3-CHBr-CH_2-CH_2-COOH. \text{ —}$$

Ferner lässt sich nach den Untersuchungen des zweiten Abschnittes die definitive Constitution des Caprolactons ableiten.

Aus den früheren Arbeiten von Fittig ergiebt sich für die Hydrosorbinsäure die Constitution:

$$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-COOH.$$

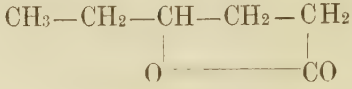
Aus ihr bildet sich durch Anlagerung von Bromwasserstoffsäure die Bromcapronsäure, die beim Kochen mit Wasser glatt in das Caprolacton übergeht.

Für die Bromcapronsäure ist aber nur eine der Formeln:

$$CH_3-CHBr-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$$
und $$CH_3-CH_2-CHBr-CH_2-CH_2-COOH$$

möglich; da nun die erstere beim Kochen mit Wasser die δ-Oxycapronsäure resp. das Caprolactin hätte geben müssen, so kann nur die letztere der richtige Ausdruck der

Bromcapronsäure sein, woraus sich für das Caprolacton die Constitution:



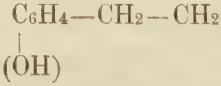
ableitet.

Es ist bis jetzt für das Butyrolacton, Valerolacton und Caprolacton bewiesen, dass sie den gleichen, aus 4 Kohlenstoffatomen bestehenden Lactonring enthalten; dadurch ist es sehr wahrscheinlich gemacht, dass alle Verbindungen, welche ihren Eigenschaften nach zu den Lactonen gezählt werden, den obigen analog constituirt sind. —

Im 2. Abschnitt habe ich erwähnt, dass das sogenannte Melilotsäureanhydrid, das Zwenger[1]) bei der trockenen Destillation der Melilotsäure erhalten hat, auch zu den Lactinen gerechnet werden müsse.

Diese Verbindung gleicht in ihren Eigenschaften dem Caprolactin ungemein und hat auch die analoge Constitution, da sie durch Austritt von 1 Mol. Wasser aus 1 Mol. Melilotsäure entstanden ist.

Die Melilotsäure:



entsteht durch Einwirkung von Wasserstoff in alkalischer Lösung auf Cumarin[2]) oder auf Orthocumarsäure[3]) und enthält in Folge dessen die Hydroxylgruppe in der Orthostellung; die Hydroxylgruppe befindet sich also auch bei ihr am 4. Kohlenstoffatome, von der Carboxylgruppe an gezählt.

[1]) Annal. d. Chem. Supplemb. 5, 105.
[2]) Zwenger, Annal. Supplemb. 5, 121.
[3]) Tiemann und Herzfeld, Ber. 10, 286.

Beide Lactine unterscheiden sich in ihrer Constitution nur insofern, als beim Caprolactin sämmtliche fünf den Lactonring bildende Kohlenstoffatome einem Sumpfgaskohlenwasserstoffe angehören, während bei der aromatischen Verbindung zwei dieser Kohlenstoffatome im Benzolkerne sitzen.

Entsprechend der gleichen Constitution zeigen beide Verbindungen dasselbe Verhalten gegen Wasser und verwandeln sich leicht in die entsprechenden Oxysäuren, aus denen sie wieder, allerdings bis jetzt nur auf verschiedene Weise, erhalten werden können.

Lebenslauf.

Verfasser vorstehender Inaugural-Dissertation wurde am 27. September 1857 zu Neustadt a. d. Haardt, Rheinpfalz, als zweites Kind des Gutsbesitzers Jacob Wolff und Agathe, geb. Hitzfeld, geboren.

Nachdem er in der Elementarschule zu Neustadt die nöthigen Vorkenntnisse erworben hatte, trat er im Jahre 1868 in die Lateinschule zu Neustadt und im Jahre 1872 in das Gymnasium zu Speyer ein, das er nach absolvirtem Abiturientenexamen im Jahre 1876 mit dem Zeugniss der Reife verliess.

Um Naturwissenschaften zu studiren, besuchte er die Universität Würzburg, die technische Hochschule zu München und die Universität Strassburg, welch' letztere er im Jahre 1882 verliess, nachdem er derselben drei Semester als Studirender angehört hatte.

Seine Lehrer waren die Herren:

Wislicenus, Kohlrausch, Erlenmeyer, von Beetz, Haushofer, Gümbel, Fittig, de Bary und Schmidt.

Diesen geehrten Herren spricht der Verfasser hiemit öffentlich seinen wärmsten Dank aus.

J. H. Meyer's Buchdruckerei, Grimm 14, Hamburg.